

10/532300
PCT/JP 03/13571

18.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

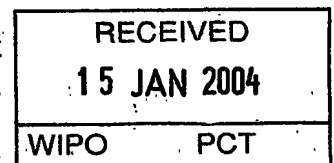
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 7 9 8 3 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 9 8 3 6]

出 願 人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

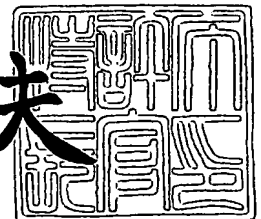


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 4 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1021003

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 59/50

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 大山 義光

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 臼井 健敏

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マスターバッチ型硬化剤および組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミン系硬化剤（A）をコアとし、上記アミン系硬化剤（A）とエポキシ樹脂（D）の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤（I）と、上記硬化剤（I）100質量部に対して10～50,000質量部のエポキシ樹脂（D）により構成される一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤において、上記アミン系硬化剤（A）が全塩素量800ppm以下のエポキシ樹脂（B）とアミン化合物（C）との反応生成物であることを特徴とするマスターバッチ型硬化剤。

【請求項2】 エポキシ樹脂（B）の全塩素量が600ppm以下である、請求項1記載のマスターバッチ型硬化剤。

【請求項3】 アミン系硬化剤（A）が、1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有し、波数1630～1680 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（x）と波数1680～1725 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（y）を少なくともその表面に有するアミン系硬化剤である、請求項1または2記載のマスターバッチ型硬化剤。

【請求項4】 アミン系硬化剤（A）が、1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数1630～1680 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（x）と波数1680～1725 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（y）を少なくともその表面に有するアミン系硬化剤である、請求項3記載のマスターバッチ型硬化剤。

【請求項5】 エポキシ樹脂（E）100質量部に対して、請求項1～4いずれか1項記載のマスターバッチ型硬化剤0.1～1000質量部を含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 エポキシ樹脂（E）100質量部に対して酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、およびグアニジン類よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤（F）を1～200質量部、請求項1～4いずれか1項記載のマスターバッチ型硬化剤0.1～200質量部を含有し、それらを主成分とする一

液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電材料。

【請求項 8】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電性フィルム。

【請求項 9】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電性ペースト。

【請求項 10】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着材料。

【請求項 11】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着フィルム。

【請求項 12】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着ペースト。

【請求項 13】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する封止材。

【請求項 14】 請求項 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する液状封止材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤に関する。さらに詳しくは、低温硬化性と貯蔵安定性共に優れ、かつエポキシ樹脂との配合が容易であり、また、良好な硬化物特性を与える一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤およびそれを用いたエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性等の点で優れた性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に利用されている。現在一般に使用されているエポキシ樹

脂組成物は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の二液を混合する、いわゆる二液性のものである。

【0003】

二液性エポキシ樹脂組成物は室温で硬化しうる反面、エポキシ樹脂と硬化剤を別々に保管し、必要に応じて両者を計量、混合した後、使用する必要があるため、保管や取り扱いが煩雑である。

その上、可使用時間が限られているため、予め大量に混合しておくことができず、配合頻度が多くなり、能率の低下を免れない。

こうした二液性エポキシ樹脂配合品の問題を解決する目的で、これまでいくつかの一液性エポキシ樹脂組成物が提案されてきている。例えば、ジシアンジアミド、 BF_3 -アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものがある。

【0004】

しかし、これらの潜在性硬化剤は、貯蔵安定性に優れているものは、硬化温度が高く、一方、低温で硬化するものは貯蔵安定性が低く、例えば -20°C 等の低温で貯蔵する必要がある。例えば、ジシアンジアミドは、配合品の貯蔵安定性は、常温保存の場合に6ヵ月以上であるが、 170°C 以上の硬化温度が必要であり、この硬化温度を低下させるために、硬化促進剤を併用すると、例えば 130°C での硬化が可能であるが、一方、室温での貯蔵安定性が不十分であり、低温での貯蔵を余儀なくされ、低温硬化性と貯蔵安定性が共に優れる組成物が強く求められている。

【0005】

その要求に対し、アミン系硬化剤のコアを特定のシェルで被覆した所謂マイクロカプセル型の硬化剤が提案され、低温硬化性と貯蔵安定性の両立に関して一定の成果を上げている。例えば、特開平1-70523号公報では、特定のアミン系硬化剤をコアとし、上記アミン硬化剤とエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤と、エポキシ樹脂とからなる一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤が開示されている。

【0006】

しかし近年、特に電子機器分野において、回路の高密度化や接続信頼性の向上に対応するため、またモバイル機器の軽量化として耐熱性の低い材料を使用するために、あるいは生産性を大幅に改善する目的で、接続材料の一つとして用いられる一液性エポキシ樹脂組成物に対して、貯蔵安定性を損なわずに、硬化性の一層の向上が強く求められ、従来技術ではその達成は困難であった。

【0007】

【特許文献1】

特開平1-70523号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温硬化性と貯蔵安定性を両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物およびそれを得るためのマスターバッチ型硬化剤、そして、貯蔵安定性が高く、低温あるいは短時間の硬化条件であっても、高い接続信頼性、接着強度、高い封止性が得られる異方導電性材料、絶縁接着材料、封止材料等を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のエポキシ樹脂とアミン化合物との反応性生物からなるアミン系硬化剤をコアとし、特定のシェルを有する硬化剤を含有するマスターバッチ型硬化剤が上記目的に適合していることを見出した。この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

即ち、本発明は、下記の通りである。

【0010】

1) アミン系硬化剤(A)をコアとし、上記アミン系硬化剤(A)とエポキシ樹脂(D)の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤(I)と、上記硬化剤(I)100質量部に対して10~50, 000質量部のエポキシ樹脂(D)により構成される一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤において、上記アミン系硬化剤(A)が全塩素量800ppm以下のエポキシ樹脂(B)とアミン化合物(C)との反応生成物であることを特徴とするマスターバッチ型硬化剤

2) エポキシ樹脂 (B) の全塩素量が 600 ppm 以下である、上記 1) 記載のマスターバッチ型硬化剤。

3) アミン系硬化剤 (A) が、1 分子中に少なくとも 1 個の 3 級アミノ基を有し、波数 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収する結合基 (x) と波数 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収する結合基 (y) を少なくともその表面に有するアミン系硬化剤である、上記 1) または 2) 記載のマスターバッチ型硬化剤。

【0011】

4) アミン系硬化剤 (A) が、1 分子中に少なくとも 1 個の 3 級アミノ基を有するが 1 級および 2 級アミノ基を有さず、波数 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収する結合基 (x) と波数 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収する結合基 (y) を少なくともその表面に有するアミン系硬化剤である、上記 3) 記載のマスターバッチ型硬化剤。

5) エポキシ樹脂 (E) 100 質量部に対して、上記 1) ～ 4) いずれか 1 項記載のマスターバッチ型硬化剤 0.1 ～ 1000 質量部を含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

6) エポキシ樹脂 (E) 100 質量部に対して酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、およびグアニジン類よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤 (F) を 1 ～ 200 質量部、上記 1) ～ 4) いずれか 1 項記載のマスターバッチ型硬化剤 0.1 ～ 200 質量部を含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【0012】

7) 上記 5) または 6) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電材料。

8) 上記 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電性フィルム。

9) 上記 5 または 6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電性ペースト。

10) 上記5) または6) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着材料。

【0013】

11) 上記5 または6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着フィルム。

12) 上記5 または6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着ペースト。

13) 上記5) または6) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する封止材。

14) 上記5 または6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する液状封止材。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下本発明を更に詳しく述べる。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は、硬化剤 (I) とエポキシ樹脂 (D) が一定の比率で混合されているものである。

まず、硬化剤 (I) の説明を行なう。

硬化剤 (I) は、アミン系硬化剤 (A) からなるコアと、このアミン系硬化剤 (A) とエポキシ樹脂 (D) の反応生成物からなるシェルから構成されている。

本発明で用いられるアミン系硬化剤 (A) は、エポキシ樹脂 (B) とアミン化合物 (C) との反応生成物 (以下アミンアダクトと称す) である。

アミンアダクトを用いることで、安定性の高いマスターバッチ型硬化剤が得られ、それを用いた一液性エポキシ樹脂組成物は優れた貯蔵安定性が得られる。

【0015】

本発明で用いられるエポキシ樹脂 (B) としては、モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれか又はそれらの混合物を用いてもよい。モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、パラキシルグリシジルエーテ

ル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。ジエポキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン、テトラブロモビスフェノールA、ナフタレン型、ビフェニル型、ポリオキシアルキレン型等の二価のフェノール化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール化合物、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるジグリシジル化合物。多価エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を用いることができる。

【0016】

エポキシ樹脂 (B) としては、二価のフェノール化合物より得られるジグリシジル化合物であることが、得られる一液性エポキシ樹脂組成物のガラス転移点 (T_g) が高く、また経済性の観点からも好ましい。さらに好ましくは、ビスフェノールA、ビスフェノールFより得られるジグリシジル化合物である。

本発明で用いられるエポキシ樹脂 (B) は、全塩素量が800 ppm以下である。好ましくは全塩素量が0.01~500 ppm、更に好ましくは、0.02~400 ppm、一層好ましくは0.05~200 ppmである、更に一層好ましくは0.1~50 ppmである。ここで全塩素量とは、樹脂中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、エポキシ樹脂 (B) に対する質量基準の値である。

【0017】

硬化剤 (I) のシェルを形成するためのアミン系硬化剤 (A) とエポキシ樹脂 (D) との反応は、エポキシ樹脂 (D) のアニオン重合反応が重要であり、その重合度は、停止剤として働く塩素の量に大きく左右されることが本発明者らの検討により確認された。特に、コアであるアミン系硬化剤 (A) の周りに薄膜でありながら緻密なシェルを形成するためには、アミン系硬化剤 (A) 中の全塩素量

が特に重要であることが発明者らの検討により明らかになった。即ち、本発明に用いられるエポキシ樹脂 (B) の全塩素量が 800 ppm 以下で、架橋欠陥のない緻密なシェルが形成され、高い硬化性と貯蔵安定性の両立が可能となる。この効果は薄膜のシェルを形成する場合に特に重要である。

【0018】

全塩素の内、1、2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解性塩素と呼ばれるが、本発明に使用されるエポキシ樹脂 (B) 中の加水分解性塩素量は、好ましくは 50 ppm 以下、より好ましくは 0.01~20 ppm、更に好ましくは、0.05~10 ppm である。加水分解性塩素量が 50 ppm 以下で、高い硬化性と貯蔵安定性の両立が可能であり、優れた電気特性を示し好ましい。

【0019】

エポキシ樹脂 (B) は全塩素量が所望の値よりも高いエポキシ樹脂から全塩素量を低減させて製造しても良い。エポキシ樹脂から全塩素量を低減させる方法としては、非プロトン溶媒中で塩基触媒を用いて脱塩素反応し、その後水洗により精製する方法や、ビス (トリアルキルシリル) アミド金属塩等の金属アミド化合物を触媒として脱塩素反応し、その後水洗により精製する方法等が例示される。

【0020】

本発明で用いられるアミン化合物 (C) は、1級、2級およびまた3級のアミノ基を有する化合物である。1分子中に1個以上の1級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第一アミン、脂環式第一アミン、芳香族第一アミンのいずれを用いてもよい。脂肪族第一アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、等を挙げることができる。脂環式第一アミンとしては、例えばシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アミノエチルピペラジン、及びジエチルアミノプロピルアミン等を挙げることができる。芳香族第一アミンとしては、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、

ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。1分子中に1個以上の2級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第二アミン、脂環式第二アミン、芳香族第二アミン、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物等のいずれを用いてもよい。脂肪族第二アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、等を挙げることができる。脂環式第二アミンとしては、例えば、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルピペラジン等を挙げることができる。芳香族アミンとしては、例えば、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン、等を挙げることができる。イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル4-メチルイミダゾール及びここに挙げたイミダゾール化合物のカルボン酸塩等を挙げることができる。イミダゾリン化合物は、2-メチルイミダリゾン、2-フェニルイミダリゾン、2-ウンデシルイミダリゾン、2-ヘプタデシルイミダリゾン等を挙げることができる。

【0021】

本発明に用いられるアミン化合物(C)としては、イミダゾール化合物が、硬化性が高く、安定性のある硬化剤が得られ好ましい。更に好ましくは、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールである。

アミン化合物(C)とエポキシ樹脂(B)との反応は、例えば、1~5モルのアミン化合物(C)と1~5モルのエポキシ樹脂(B)を、必要に応じて溶剤の存在下において、例えば50~250℃の温度で0.1~10時間反応させ、必要に応じ未反応のアミン化合物(C)と溶剤を除去することにより得ることができる。

【0022】

ここで用いられる溶剤としては、特別に制限するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等

の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類、メタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類、水、等であり、これらの溶剤は併用しても構わない。

【0023】

本発明に用いられるアミン系硬化剤(A)中には、未反応のアミン化合物(C)が残存していても構わない。未反応のアミン化合物量は、アミン系硬化剤(A)に対して5質量%以下が好ましく、更に好ましくは、3質量%以下、一層好ましくは1質量%以下である。アミン化合物量を5質量%以下にする事で貯蔵安定性の高いマスターバッチ型硬化剤が得られる。本発明に用いられるアミン系硬化剤(A)は、好ましくは常温で固体状である。更に好ましくは軟化温度が50℃以上、一層好ましくは軟化温度が60℃以上、更に一層好ましくは軟化温度が70℃以上である。常温で固体状であるアミン系硬化剤を用いることで高い安定性が得られる。

【0024】

本発明に用いられるアミン系硬化剤(A)は、特別に制限するものではないが、0.1~50 μ mの平均粒径が好ましく、0.5~10 μ mの平均粒径が更に好ましい。平均粒径が50 μ m以下では、硬化反応時、アミン系硬化剤(A)がエポキシ樹脂と速やかに混合され、均質な硬化物が得られ、電気特性、機械的強度に優れた硬化物を得るのに有利である。一方、0.1 μ m以上で、貯蔵安定性の高い組成物を得るのに有利である。

本発明でいう粒径とは、光散乱法で測定されるストークス径を指すものである。また平均粒径は、メディアン径を指すものである。

【0025】

本発明で用いられるアミン系硬化剤(A)は、少なくとも1個の3級アミノ基を有することが好ましい。更に好ましくは、少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級アミノ基または2級アミノ基を有さないアミン化合物である。1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有さないアミン化合物を用いることで、エポキシ

樹脂とりわけ液状エポキシ樹脂に配合するとき、組成物の粘度の極端な上昇を避ける事ができ有利である。

【0026】

アミン系硬化剤 (A) は $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (x)、と $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (y) を有すると高い安定性が得られ好ましい。更に好ましくは、結合基 (x) と結合基 (y) がアミン系硬化剤の少なくとも表面に有することが好ましい。

結合基 (x) と結合基 (y) は、フーリエ変換式赤外分光光度計 (FT-IR と称す) を用いて測定することができる。また、結合基 (x) と結合基 (y) がアミン系硬化剤 (A) の少なくとも表面に有することは、顕微 FT-IR を用いて測定することができる。 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を有する結合基 (x) のうち、特に有用なものとして、ウレア結合を挙げることができる。 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を有する結合基 (y) のうち、特に有用なものとして、ビュレット結合を挙げることができる。

【0027】

このウレア結合、ビュレット結合はイソシアネート化合物と水または1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。結合基 (x) の代表であるウレア結合、及び (y) の代表であるビュレット結合を生成するために用いられるイソシアネート化合物としては、1分子中に1個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることである。代表的なイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げることができる。脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1,4-イソシアナトシクロヘキサン、1,3-ビス (イソシアナ

トメチル) -シクロヘキサン、1, 3-ビス (2-イソシアナトプロピル-2-イル) -シクロヘキサン等を挙げることができる。芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂肪族トリイソシアネートの例としては、1, 3, 6-トリイソシアネートメチルヘキサン、リジントリイソシアネート等を挙げることができる。ポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記ジイソシアネート化合物より誘導されるポリイソシアネートが例示される。上記ジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。

【0028】

結合基 (x) および (y) の代表であるウレア結合またはビュレット結合を生成させるための1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミンを使用することができる。脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、等のアルキルアミン。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、等のアルキレンジアミン。ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン等を挙げることができる。脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。芳香族アミンとしては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

【0029】

アミン系硬化剤 (A) において、結合基 (x) および結合基 (y) は、それぞれ1~1000 meq/kg および1~1000 meq/kg の範囲の濃度を有していることが好ましい。ここで言う濃度はアミン系硬化剤 (A) に対する値で

ある。結合基 (x) の濃度が 1 meq/kg 以上で、機械的剪断力に対して高い耐性を有するシェルを形成し、安定性の高い組成物を得るのに有利である。また、 1000 meq/kg 以下で、高い硬化性を得るのに有利である。さらに好ましい結合基 (x) の濃度範囲は $10 \sim 300 \text{ meq/kg}$ である。

結合基 (y) の濃度が 1 meq/kg 以上で、機械的剪断力に対して高い耐性を有するシェルを形成し、安定性の高い組成物を得るのに有利である。また、 1000 meq/kg 以下で、高い硬化性を得るのに有利である。さらに好ましい結合基 (y) の範囲は $10 \sim 200 \text{ meq/kg}$ である。

【0030】

本発明のアミン系硬化剤 (A) として好ましいのは、結合基 (x) および結合基 (y) の他に、波数が $1730 \sim 1755 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (z) を有することである。この結合基 (z) のうち、特に有用なものは、ウレタン結合等である。このウレタン結合は、イソシアネート化合物と 1 分子中に 1 個以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。結合基 (z) の代表であるウレタン結合を生成するために用いられる 1 分子中に 1 個以上の水酸基を有する化合物としては、脂肪族飽和アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂肪式アルコール、芳香族アルコール等のアルコール化合物、フェノール化合物を用いることができる。脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール類、グリセリン、トリメチロール、プロパン等の三価アルコール類、ペンタエリスリトール等の四価アルコール類を挙げることができる。脂肪族不飽和アルコールとしては、アリルアルコー

ル、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール等を挙げることができる。脂環式アルコールとしては、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等のモノアルコール類を挙げることができる。これらのアルコールにおいては、第一、第二、または第三アルコールのいずれでもよい。また、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と、1分子中に1個以上の水酸基、カルボキシル基、1級または2級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる2級水酸基を1分子中に1個以上有する化合物もアルコール化合物として用いることができる。フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノールを挙げることができる。これら1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物として好ましいのは、二価以上の水酸基を有するアルコール化合物またはフェノール化合物である。

【0031】

アミン系硬化剤(A)の中の結合基(z)の好ましい濃度範囲は、1~200 meq/kgである。結合基(z)の濃度が1 meq/kg以上で、機械的剪断力に対して高い耐性を有するシェルを形成するのに有利であり、200 meq/kg以下で、高い硬化性を得るのに有利である。さらに好ましい結合基(z)の濃度範囲は、5~100 meq/kgである。

また結合基(x)と結合基(y)の濃度の合計に対する結合基(z)の濃度比が0.05~10までの範囲が好ましい。濃度比が0.05~10の範囲では、アミン系硬化剤(A)は適度な凝集力を有し、貯蔵安定性と硬化性の両立に有効に働き好ましい。結合基(x)および結合基(y)の濃度の定量は、特開平1-70523号公報に開示された方法で行なうことができる。

以上のようにして得られたアミン系硬化剤(A)は、高い安定性と硬化性を両立するために、全塩素量が800 ppm以下であることが好ましい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤の1成分である硬化剤(I)は、アミン系硬

化剤 (A) とエポキシ樹脂 (D) の反応生成物からなるシェルで被覆されている。

【0032】

本発明で用いられるエポキシ樹脂 (D) は、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール AD、テトラメチルビスフェノール S、テトラブロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラフルオロビスフェノール A 等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン等のその他の 2 価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4- (1- (4- (1- (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル) フェニル) エチリデン) ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 2, 2-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノール A ノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、4, 4-ジアミノジフェニルメタンや m-アミノフェノール等のアミン化合物をグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシサイド等が例示される。

【0033】

本発明に用いられるエポキシ樹脂 (D) は、特別に制限するものではないが、全塩素量が 1500 ppm 以下が好ましい。好ましくは、全塩素量が 0.01

～1000 ppm、更に好ましくは0.02～800 ppm、一層好ましくは0.05～300 ppm、更に一層好ましくは0.1～100 ppmである。ここで、全塩素量とは、樹脂中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、上記エポキシ樹脂（D）に対する質量基準の値である。全塩素量が1500 ppm以下では高い安定性と硬化性の両立に有利である。

【0034】

全塩素の内、1、2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解性塩素と呼ばれるが、本発明に使用されるエポキシ樹脂（D）中の加水分解性塩素量は、好ましくは50 ppm以下、より好ましくは0.01～20 ppm、更に好ましくは、0.05～10 ppmである。

【0035】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を製造する方法として、例えばエポキシ樹脂（D）中にアミン系硬化剤（A）を予め分散させておき、これにイソシアネート化合物を添加し、水の存在下で反応を行なう方法を挙げることができる。この反応によってコアの表面でエポキシ樹脂（D）とアミン系硬化剤（A）によるシェル形成反応が進行し緻密なシェルを形成することができる。

【0036】

本発明のマスターバッチ型硬化剤の製造においては、エポキシ樹脂（B）の全塩素量が800 ppm以下であるため、アミン系硬化剤（A）中の全塩素量は、非常に低濃度に抑えられている。その結果、シェル形成反応において、アニオン重合の停止反応が極端に起こりにくく、シェル形成反応をコアの近傍のみで局所的に進める必要があり、これを怠るとエポキシ樹脂（D）全体がゲル化する可能性を有している。シェル形成反応をコア近傍のみで局所的に進めるためには、イソシアネート化合物の反応およびシェル形成反応の反応温度、イソシアネート化合物の添加のタイミング、エポキシ樹脂（D）へのアミン系硬化剤（A）の分散の度合い等の様々な要因を最適化する必要がある。

【0037】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を製造する他の方法としては、例えばアミン化合物の表面にまずイソシアネート化合物を水の存在下に反応させて、結合基（

x)、(y)を有する皮膜、あるいは結合基(x)、(y)、(z)を有する皮膜を形成させたアミン系硬化剤(A)を製造後、それをエポキシ樹脂(D)中に分散させ、アミン系硬化剤(A)とエポキシ樹脂(B)によりシェル形成反応を行い、アミン系硬化剤(A)の表面に緻密なシェルを形成させる事ができる。

【0038】

シェル形成反応は、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なうのが好ましい。 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲でシェル形成反応を行なうことにより、生産効率上可能な時間内に、マスターバッチ型硬化剤の極端な粘度上昇やゲル化を起こすことなく、緻密なシェルを形成することができ、高い硬化性と貯蔵安定性を両立できるマスターバッチ型硬化剤を製造することができる。

【0039】

コアであるアミン系硬化剤(A)中の結合基(x)、(y)、(z)の濃度調節は(1)3級アミノ基を有するアミン系硬化剤(A)に対する水分量、(2)3級アミノ基を有するアミン系硬化剤(A)に対するイソシアネート化合物量及びイソシアネートの種類を変えることによって行なうことができる。エポキシ樹脂(D)中にアミン系硬化剤(A)を予め分散させるには、三本ロール等の機械的剪断力を加えながら混合することが好ましい。

【0040】

アミン系硬化剤(A)からなるコアの表面を覆うシェル厚みは、平均層厚で $5\sim 1000\text{nm}$ が好ましい。 5nm 以上で良好な貯蔵安定性が得られ、 1000nm 以下で、実用的な硬化性が得られる。ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により観察される。特に好ましいシェルの厚みは、平均層厚で $10\sim 100\text{nm}$ である。

【0041】

本発明のマスターバッチ型硬化剤の1成分であるエポキシ樹脂(D)は、アミン系硬化剤(A)を水の存在下でイソシアネート化合物と反応させるための媒体としての役割を有しているが、さらにエポキシ樹脂(D)の一部がアミン系硬化剤(A)と反応してシェルを形成し、硬化剤としての貯蔵安定性を発現させるという重要な役割を果たしている。

本発明で使用するアミン系硬化剤 (A) とエポキシ樹脂 (D) との質量比率は $1/0.1 \sim 1/500$ の範囲である。

$1/0.1$ 以上で、アミン系硬化剤 (A) はエポキシ樹脂 (D) 中に分散できる。 $1/500$ 以下で、硬化剤としての性能を発揮する。好ましくは $1/1 \sim 1/5$ である。

【0042】

本発明のマスターバッチ型硬化剤は室温で液状又はペースト状が好ましい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は硬化剤 (I) とエポキシ樹脂 (D) より構成されるが、その機能を低下させない範囲で、その他の成分を含有することができる。その他の成分の含有量は、好ましくは 30 質量%未満である。

エポキシ樹脂に本発明のマスターバッチ型硬化剤を均一に混合して配合品を得るためには、特別の装置を必要とせず十分に攪拌するだけでよい。また三本ロールなどの機械的剪断力を加えながら混合してもよい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いて硬化させるエポキシ樹脂 (E) は、平均して 1 分子当たり 2 個以上のエポキシ基を有するものであればよい。

【0043】

例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール AD、テトラメチルビスフェノール S、テトラプロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラフルオロビスフェノール A 等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン等のその他の 2 価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4- (1- (4- (1- (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル) フェニル) エチリデン) ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 2, 2-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、臭素化フェノールノボラ

ック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、4,4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキサイド等が例示される。

【0044】

また、本発明のエポキシ樹脂(E)は、エポキシ樹脂の高分子量体で、自己成膜性を有する一般にフェノキシ樹脂と呼ばれる樹脂をも包含される。

本発明のマスターバッチ型硬化剤とエポキシ樹脂(E)の混合比は、硬化性、硬化物の特性の面から決定されるものであるが、好ましくはエポキシ樹脂(E)100質量部に対して、マスターバッチ型硬化剤0.1~1000質量部を用いればよい。より好ましくは、0.2~500質量部、更に好ましくは、0.5~200質量部である。0.1質量部以上で実用的に満足し得る硬化性能を得ることができ、200質量部以下で、アミン硬化剤が偏在することなく、バランスの良い硬化性能を有する硬化剤を与える。

【0045】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いる一液性エポキシ樹脂組成物は、本発明のマスターバッチ型硬化剤以外に硬化剤(F)を併用する事ができる。併用する硬化剤(F)としては、例えば、ジシアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等のグアニジン類、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロ

ピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等の酸ヒドラジド類、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノジフェニルアミン、ジアミノビフェニル、ビス(3-クロール-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノ安息香酸などの芳香族アミン類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水-3-クロロフタル酸、無水-4-クロロフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水ジメチルコハク酸、無水ジクロールコハク酸、メチルナジック酸、ドテシルコハク酸、無水クロレンデック酸、無水マレイン酸等の酸無水物類、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック等のフェノール類等が例示される。

【0046】

硬化剤(F)として好ましいのは、グアニジン類および酸無水物類である。さらに好ましくは、ジシアンジアミド、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸である。

硬化剤(F)を使用する場合、エポキシ樹脂(E)100質量部に対して、硬化剤(F)を1~200質量部、本発明のマスターバッチ型硬化剤を0.1~200質量部用いるのが好ましい。

この範囲で用いる事で硬化性と貯蔵安定性に優れた組成物を与え、耐熱性、耐水性に優れた硬化物を得ることができる。

【0047】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いて一液性エポキシ樹脂組成物を製造する場合には、所望によって、増量剤、補強材、充填材、顔料、有機溶剤、反応性希釈剤、変性エポキシ樹脂、カップリング剤等を添加することができる。充填剤の例としては、例えば、コールドール、ガラス繊維、アスベスト繊維、ほう素繊維、炭素繊維、セルロース、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性けい酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チョーク粉、石こう、炭酸カルシウム、三

酸化アンチモン、ペントン、シリカ、エアロゾル、リトポン、バライト、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、金、アルミニウム粉、鉄粉等を挙げることができ、これらはいずれもその用途に応じて有効に用いられる。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、N, N'-グリシジルーオートルイジン、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、石油系溶剤等が挙げられる。変性エポキシ樹脂としては、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキッド変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0048】

本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は、本発明のマスターバッチ型硬化剤とエポキシ樹脂（E）および必要に応じ硬化剤（F）が主成分である。本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は加熱により硬化することで所望の性能が発現されるが、ここで言う主成分とは、加熱による硬化反応の主体をなす成分である事を意味し、加熱硬化性成分の60%以上である事が好ましい。更に好ましくは70%以上である。

一液性エポキシ樹脂組成物の内、硬化に関与しない成分としては、例えば、増量剤、補強材、充填材、顔料、有機溶剤等が挙げられるが、これらの成分は一液性エポキシ樹脂組成物全体に対して0～90質量%の範囲で使用されるのが好ましい。

【0049】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いた一液性エポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材料、絶縁材料、導電材料、異方導電材料、シール材料、プリプレグ等として有用である。接着剤としては、液状接着剤やフィルム状接着剤、ダイボンディング材等として有用である。封止材としては、固形封止材や液状封

止材、フィルム状封止材等として有用であり、液状封止材としては、アンダーフィルム材、ポッティング材、ダム材等として有用である。絶縁材料としては、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、ソルダーレジスト等として、導電材料としては導電フィルム、導電ペースト等として、異方導電材料としては、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト等として有用である。

【0050】

導電材料や異方導電材料として用いる場合は、本発明の一液性エポキシ樹脂組成物に導電粒子を分散させて用いられる。導電粒子としては半田粒子、ニッケル粒子、銅と銀の傾斜粒子等の金属粒子や例えば、架橋ポリスチレンやエポキシ樹脂等の樹脂粒子に金、ニッケル、銀、銅、半田などの導電性薄膜で被覆を施した粒子等が使用される。一般に導電粒子は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の球形の微粒子である。フィルムにする場合は、一液性エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

【0051】

絶縁材料や封止材として用いる場合は、本発明の一液性組成物に、シリカ等のフィラーを充填剤として添加する。フィルムにする場合は、一液性エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、ポリエステル等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

【0052】

【実施例】

本発明を実施例に基づき、更に詳しく説明するが本発明の技術範囲およびその実施態様はこれらに限定されるものではない。実施例及び比較例中の「部」または「%」は特記しない限り質量基準である。

以下に述べる手法により、本実施例および比較例に係る樹脂およびその硬化物の物性評価試験を行った。

(1) エポキシ当量

1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量(g)であり、JIS K-7236に準拠して求めた。

(2) 全塩素量

試料 1 g を 25 ml のエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、これに 1 規定 KOH のプロピレングリコール溶液 25 ml を加えて 20 分間煮沸したのち、硝酸銀水溶液で滴定した。

(3) 加水分解性塩素量

試料 3 g を 50 ml のトルエンに溶解し、これに 0.1 規定 KOH のメタノール溶液 20 ml を加えて 15 分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した。

【0053】

(4) 粘度

25℃でBM型粘度計を使用して測定した。

(5) FT-IR 測定

日本分光(株)社製 FT/IR-660 Plus を使用し吸光度を測定した。

(6) 一液性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性

一液性エポキシ樹脂組成物を 50℃で1週間貯蔵し、貯蔵前後の粘度を測定し、粘度の増加割合で貯蔵安定性を評価した。

粘度の増加割合が 1.5 倍以下を◎、1.5 倍～2 倍を○、2 倍～3 倍を△、3 倍以上を×とした。

【0054】

(7) 一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性

一液性エポキシ樹脂組成物を冷間圧延鋼板に乾燥膜厚 50 μ m になるように塗布し、自動排外型オーブン((株)東上熱学製 ATO-101)を用いて設定温度 200℃で10秒間加熱硬化した。硬化前後の FT-IR 測定より、硬化性を評価した。硬化性の算出は、ベンゼン環の特性ピーク (1608 cm^{-1} 付近) に対するエポキシ基の特性ピーク (925 cm^{-1} 付近) の高さの比を出し、硬化前のピーク高さ比に対する硬化後のピーク高さ比を算出した。この値が小さい程、硬化性が高いことを示している。この値が 0.4 以下を◎、0.4～0.6 を○、0.6～0.7 を△、0.7 未満を×とした。

(8) ゲルタイム

(株) テイ・エスエンジニアリング社製のキュラストメーター V 型を使用し、

J I S K 6 3 0 0 に準拠して求めた。

【0055】

[製造例 1]

(エポキシ樹脂 (B) の製造)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175 g/当量、全塩素量 1160 ppm、加水分解性塩素量 22 ppm: エポキシ樹脂 D-1 と称する) 100 部とトルエン 250 部を入れたセパラブルフラスコに、攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付け、フラスコ内に窒素を吹き込みながら、攪拌下 120℃ に昇温した。それに 0.5 N のビス (トリメチルシリル) アミドカリウム塩 (トルエン溶液) 20 ミリリットルを添加し、120℃ で 2 時間脱塩素反応を行なった。冷却後、濾過により固形物を濾別後、燐酸で中和、水洗し、有機層中のトルエンおよび水をロータリーエバポレーターにて除去し、エポキシ樹脂 B-1 を得た。得られたエポキシ樹脂 (B) の特性値を表 1 に示す。

【0056】

[製造例 2、3]

(エポキシ樹脂 (B) の製造)

表 1 で示した配合、合成条件で、製造例 1 と同様にしてエポキシ樹脂 B-2、B-3 を得た。得られたエポキシ樹脂 (B) の特性値を表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

	製造例 1	製造例 2	製造例 3
反応条件			
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂 D-1 100部	エポキシ樹脂 D-1 100部	エポキシ樹脂 D-2 100部
トルエン	250部	250部	250部
PMSN	20ml	15ml	10ml
反応温度	120℃	110℃	110℃
反応時間	2時間	4時間	3時間
製造エポキシ樹脂名	B-1	B-2	B-3
特性値			
エポキシ当量 g/当量	202	189	196
全塩素量 ppm	171	389	782
加水分解塩素量 ppm	4	8	20

エポキシ樹脂 D-1: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175 g/当量、全塩素量 1160ppm、加水分解性塩素量 22ppm)
エポキシ樹脂 D-2: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 185 g/当量、全塩素量 1500ppm、加水分解性塩素量 490ppm)
PMSN: 0.5N ビス (トリメチルシリル) アミドカリウム塩 (トルエン溶液)

【0058】

[製造例4]

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

エポキシ樹脂B-1の1モルと2-メチルイミダゾール1.5モルを、メタノールとトルエンの混合溶媒中80℃で反応させた後、溶媒を減圧で留去することによって、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径5 μ mのアミン系硬化剤X-1を得た。

【0059】

[製造例5]

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

エポキシ樹脂(B)をB-2に変更した以外は、製造例4と同様の条件で反応させ、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径2 μ mのアミン系硬化剤X-2を得た。

【0060】

[製造例6]

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

エポキシ樹脂B-3の1モルとジメチルアミン2モルを反応させて、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径2 μ mのアミン系硬化剤X-3を得た。

【0061】

[製造例7]

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

エポキシ樹脂B-1の代わりにビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量185g/当量、全塩素量1500ppm、加水分解性塩素量490ppm:エポキシ樹脂D-2と称する)を用いた以外は、製造例4と同様にして、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径5 μ mのアミン系硬化剤X-4を得た。

【0062】

[実施例1]

攪拌器、温度検出器を備えた1リットルのセパラブルフラスコ中で、エポキシ

樹脂D-2を200部とアミン系硬化剤X-2を100部、さらに水2.5部を加えて均一に混合したのち、トリレンジイソシアネート(TDIと称す)5部を加えて、40℃で攪拌しながら2時間反応を続けたところ、TDIの99%以上が反応した。その後シェル形成反応を40℃で1日行い、マスターバッチ型硬化剤H-1を得た。

【0063】

マスターバッチ型硬化剤H-1からキシレンを用いてアミン系硬化剤を分離し、FT-IR測定により、結合基(x)、(y)、(z)の濃度を求めたところ、アミン系硬化剤1kgに対して、それぞれ、35meq、15meq、10meqであった。

得られたマスターバッチ型硬化剤H-1の30部にエポキシ樹脂D-2を100部加えて、三本ロールを用いて、110g/分の吐出量で混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた一液性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0064】

[実施例2～5]

表2で示した配合で、実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤H-2～H-5を得、更に実施例1と同様にして一液性エポキシ樹脂組成物を得て、貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0065】

[比較例1、2]

表2で示した配合で、実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤H-6、H-7を得、更に実施例1と同様にして一液性エポキシ樹脂組成物を得て、貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0066】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
マタ-N' ヲ型硬化剤の製造 粉末状アミン化合物	X-2 100部	X-2 100部	X-1 100部	X-3 100部	X-2 100部	X-4 100部	X-4 100部
エポキシ樹脂	D-2 200部	B-2 200部	B-1 200部	B-2 200部	B-3 200部	D-2 200部	D-2 200部
水	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部
イソシアネート化合物	TDI 5部	TDI 9部	TDI 5部	MDI 5部	MR-200 5部	TDI 5部	TDI 9部
製造マタ-N' ヲ型硬化剤名	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7
一液性エポキシ樹脂組成物の製造 マスターバッチ型硬化剤	H-1 30部	H-2 30部	H-3 30部	H-4 30部	H-5 30部	H-6 30部	H-7 30部
エポキシ樹脂	D-2 100部	D-2 100部	D-2 100部	D-2 100部	D-2 100部	D-1 100部	D-1 100部
性能評価	○	◎	◎	○	○	×	○
貯蔵安定性	○	○	◎	○	◎	△	×
硬化性	○	○	◎	○	◎	△	×

TDI: トリレンジイソシアネート

MR-200: 日本ポリウレタン社製ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート

MDI: ジフェニルメタンジイソシアネート

【0067】

[実施例6]

予め平均粒径 $3\mu\text{m}$ に粉碎したジシアンジアミド8部に、実施例3で得られたマスターバッチ型硬化剤H-2の3部とエポキシ樹脂D-2の95部、EP-4023（アデカ（株）製CTBN変性エポキシ樹脂）5部、炭酸カルシウム20部を加えて均一に混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。得られた組成物の安定性は◎、 140°C のゲルタイムは1.2分であった。

【0068】

[実施例7]

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量 $165\text{g}/\text{当量}$ 、全塩素量 1200ppm 、加水分解塩素量 400ppm ）100部に無水メチルヘキサヒドロフタル酸80部、球状溶融シリカ粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）300部を加えて均一に混合し、それに実施例3で得られたマスターバッチ型硬化剤H-3の6部を加え均一に混合し、液状封止材を得た。

得られた液状封止材を基板とLSIとの間に挟み、 100°C で3時間後更に 150°C で3時間加熱した結果、液状封止材は硬化し、封止材として有用であった。本組成物の液状封止材は、絶縁接着ペーストとしても有用であった。

【0069】

[実施例8]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量 $2500\text{g}/\text{当量}$ ）40部を酢酸エチル30部に溶解し、それに、実施例3で得られたマスターバッチ型硬化剤H-3の60部と粒径 $8\mu\text{m}$ の導電粒子（金メッキを施した架橋ポリスチレン）5部とを加え均一に混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。これをポリエステルフィルム上に塗布し、 70°C で酢酸エチルを乾燥除去し、異方導電性フィルムを得た。

得られた異方導電性フィルムを電極間に挟み、 200°C のホットプレート上で $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、20秒間熱圧着を行った結果、電極間が接合し、導通がとれ、異方導電性材料として有用であった。

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、低温硬化性と貯蔵安定性を両立し、更に電気特性、機械的強度、耐熱性、耐湿性等の性能もバランス良く有する硬化物を与えるマスターバッチ型硬化剤および、一液性エポキシ樹脂組成物が得られる。本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いた一液性エポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材、絶縁材料、導電材料、プリプレグ、フィルム状接着剤、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、アンダーフィル材、ポッティング材、ダイボンディング材、導電ペースト、ソルダーレジスト等として優れた性能を発揮する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、低温硬化性と貯蔵安定性を両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物およびそれを得るためのマスターバッチ型硬化剤、そして、貯蔵安定性が高く、低温あるいは短時間の硬化条件であっても、高い接続信頼性、接着強度、高い封止性が得られる異方導電性材料、絶縁接着材料、封止材料等を提供することを目的とする。

【解決の手段】 アミン系硬化剤（A）をコアとし、上記アミン系硬化剤（A）とエポキシ樹脂（D）の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤（I）と、上記硬化剤（I）100質量部に対して10～50,000質量部のエポキシ樹脂（D）により構成される一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤において、上記アミン系硬化剤（A）が全塩素量800ppm以下のエポキシ樹脂（B）とアミン化合物（C）との反応生成物であることを特徴とするマスターバッチ型硬化剤。

【選択図】 選択図なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003- 79836
【承継人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
 【物件名】 商業登記簿謄本 1
 【援用の表示】 平成03年特許願第046654号
 【物件名】 承継証明書 1
 【援用の表示】 平成03年特許願第046654号

特願 2003-079836

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 8 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社